

**THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION HAVING IMPROVED WEAR RESISTANCE**

**Patent number:** JP60181155  
**Publication date:** 1985-09-14  
**Inventor:** ISHII SATOSHI; CHIBA TAKASHI; YAGI NORIO  
**Applicant:** DENKI KAGAKU KOGYO KK  
**Classification:**  
**- international:** C08L25/08; C08L27/12; C08L35/06; C08L25/00;  
C08L27/00; C08L35/00; (IPC1-7): C08L27/12;  
C08L35/06  
**- european:**  
**Application number:** JP19840037091 19840228  
**Priority number(s):** JP19840037091 19840228

Report a data error here

**Abstract of JP60181155**

**PURPOSE:**A thermoplastic resin composition having improved wear resistance and extremely improved chemical resistance, containing an aromatic vinyl unsaturated dicarboxylic acid imide copolymer and a fluorine-contained resin. **CONSTITUTION:**A thermoplastic resin (e.g., ABS, nylon 6, etc.) composition containing (A)>=15wt% copolymer having 35-75wt% aromatic vinyl monomer and 25-65wt% unsaturated dicarboxylic acid imide derivative, and (B) 1-40wt% fluorine-contained resin (preferably in a powdery state, having <=100mu average particle diameter). The copolymer A is obtained by copolymerizing the aromatic monomer (e.g., styrene, etc.) with an unsaturated dicarboxylic acid anhydride (e.g., aniline, etc.), and imidating the copolymer at 80-350 deg.C.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-181155

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)9月14日  
 C 08 L 35/06 7142-4J  
 //(C 08 L 35/06  
 27:12) 7349-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 耐摩耗性にすぐれた熱可塑性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭59-37091

⑰ 出 願 昭59(1984)2月28日

⑱ 発 明 者 石 井 聡 町田市旭町3-5-1 電気化学工業株式会社中央研究所内

⑲ 発 明 者 千 葉 尚 町田市旭町3-5-1 電気化学工業株式会社中央研究所内

⑳ 発 明 者 八 木 則 夫 町田市旭町3-5-1 電気化学工業株式会社中央研究所内

㉑ 出 願 人 電気化学工業株式会社 東京都千代田区有楽町1丁目4番1号

明 細 書

1. 発明の名称 耐摩耗性にすぐれた熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

芳香族ビニル単体残基35～75重量%および不飽和ジカルボン酸イミド誘導体残基25～65重量%を含む共重合体を15重量%以上およびフツ素樹脂を1～40重量%含有することを特徴とする耐摩耗性にすぐれた熱可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は芳香族ビニル・不飽和ジカルボン酸イミド共重合体およびフツ素樹脂を含有する耐摩耗性にすぐれた熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

従来から、フツ素樹脂を含む耐摩耗性にすぐれた熱可塑性樹脂組成物は知られている(特開昭50-34051、特開昭51-47043)。しかしながら、これらの熱可塑性樹脂組成物は、耐薬品性が低いため、用途が限定されている。

本発明は、この欠点を改良すべく鋭意研究を行なった結果、芳香族ビニル単体残基35～75重量%および不飽和ジカルボン酸イミド誘導体残基25～65重量%を含む共重合体(以下しばしば「芳香族ビニル・不飽和ジカルボン酸イミド共重合体」という)を15重量%以上およびフツ素樹脂を1～40重量%含有する熱可塑性樹脂組成物は耐薬品性に優れることを見出し、本発明に到達したものである。

本発明の熱可塑性組成物は芳香族ビニル・不飽和ジカルボン酸イミド共重合体と1～40重量%のフツ素樹脂からなるものであつてもよいが、フツ素樹脂を1～40重量%と芳香族ビニル・不飽和ジカルボン酸共重合体を少なくとも15重量%を含んでおれば、これに更にアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン-α-メチルスチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-α-メチルスチレン共重合体、アクリロニトリル-

アクリルゴム-スチレン共重合体、アクリロニトリル-エチレン・プロピレン系ゴム-スチレン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン共重合体、芳香族ポリカーボネート、ポリブタジエンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン-6、ナイロン-6, 6、ポリフェニレンサルファイドおよびポリスルホン等の熱可塑性樹脂を混合してもよい。

ここで芳香族ビニル・不飽和ジカルボン酸イミド共重合体およびその製法について説明する。共重合体を構成する芳香族ビニル単量体としてスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、 $\beta$ -ナフチルスチレン、クロロスチレン等のスチレン単量体およびその置換体であり、これらの中でスチレンが特に好ましい。芳香族ビニル・不飽和ジカルボン酸イミド共重合体は不飽和ジカルボン酸無水物を芳香族ビニル単量体と共重合させた後、アンモニアおよび/又は第一級アミンと反応させてイミド誘導体にしても、又はマレイミド、N-メチルマレイミド、N-

エチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-フェニルマレイミド、N-ナフチルマレイミド等のイミド単量体を直接芳香族ビニル単量体と共重合させたものでもよい。しかしながらこれら共重合体を製造する方法としては前者、すなわち不飽和ジカルボン酸無水物を芳香族ビニル単量体と共重合させた後にイミド化する方法が共重合性および経済性の点でより好ましい。

不飽和ジカルボン酸無水物としてはマレイン酸、イタコン酸、シトラコン酸、アコニツト酸等の無水物があり、マレイン酸無水物が特に好ましい。イミド化反応に用いるアンモニアや第一級アミンは無水又は水溶液のいずれの状態であつてもよく、また第一級アミンの例としてメチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、シクロヘキシルアミン等のアルキルアミンおよびこれらのクロール又はブロム置換アルキルアミン、アニリン、トリルアミン、ナフチルアミン等の芳香族アミンおよびクロール又はブロム置換

芳香族アミンがあげられるが、これらの中で特にアニリンが好ましい。

芳香族ビニル単量体と不飽和ジカルボン酸無水物との共重合体のイミド化反応は、溶液状態又は懸濁状態で進行する場合は通常の反応容器、例えばオートクレーブなどを用いるのが好ましく、塊状熔融状態で進行する場合は脱揮装置のついた押出機を用いてもよい。イミド化反応の温度は約80〜350℃であり、好ましくは、100〜300℃である。80℃未満の場合には反応速度が遅く、反応に長時間を要し実用的でない。一方350℃を超える場合には重合体の熱分解による物性低下をきたす。

イミド化反応時には触媒を用いてもよく、その場合は第三級アミン、例えばトリエチルアミン等が好ましく用いられる。

本発明における芳香族ビニル単量体と不飽和ジカルボン酸イミド誘導体との共重合体中、芳香族ビニル単量体残基は35〜75重量%であり、芳香族ビニル単量体残基の含有量が35重

量%未満であると芳香族ビニル化合物の特徴である成形性、寸法安定性が失われる。また不飽和ジカルボン酸イミド誘導体残基が25重量%未満では、成形物の耐熱性、耐熱水性および耐薬品性が十分でなくなる。一方イミド誘導体残基が65重量%を超えると成形物の機械的強度が十分でなくなり、また成形性も著しく悪くなる。

芳香族ビニル単量体と不飽和ジカルボン酸イミド誘導体を含む共重合体には0〜40重量%のゴム状重合体および/又は芳香族ビニル単量体、不飽和ジカルボン酸無水物および/又は不飽和ジカルボン酸イミド誘導体と共重合可能な単量体残基を0〜40重量%含有することができ、ゴム状重合体としてはブタジエン重合体、ブタジエンと共重合可能なビニル単量体との共重合体、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、ブタジエンと芳香族ビニルとのブロック共重合体、アクリル酸エステル重合体およびアクリル酸エステ

ルとこれと共重合可能なビニル単量体との共重合体等が用いられる。芳香族ビニル単量体、不飽和ジカルボン酸無水物および／又は不飽和ジカルボン酸イミド誘導体と共重合可能な単量体としてはアクリロニトリル、メタクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル等のシアン化ビニル単量体、メチルアクリル酸エステル、エチルアクリル酸エステル、ブチルアクリル酸エステル等のアクリル酸エステル単量体、メチルメタクリル酸エステル、エチルメタクリル酸エステル等のメタクリル酸エステル単量体、アクリル酸、メタクリル酸等のビニルカルボン酸単量体、アクリル酸アミドおよびメタクリル酸アミド等がある。

本発明に用いられるフツ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリクロロトリフ

ルオロエチレン等があげられる。

本発明に用いられるフツ素樹脂の使用量が全組成物当たり1重量%未満では耐摩耗性の向上効果は少なく、一方40重量%より多い場合は樹脂の機械的強度が低下する。

本発明に用いられるフツ素樹脂は粉末状であることが望ましく、その平均粒径は100ミクロン以下が好ましい。100ミクロンを越えた粒径の場合は、樹脂中での分散が充分に行ない難く、また機械的特性も低下するので好ましくない。

本発明の耐摩耗性にすぐれた熱可塑性樹脂組成物には、安定剤、離燃剤、可塑剤、滑剤、紫外線吸収剤、着色剤、タルク、シリカ、クレイ、マイカ、炭酸カルシウム等の充填剤および $MoS_2$ 等が含まれていてもよい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、従来の耐摩耗性にすぐれた熱可塑性樹脂組成物に比べ耐薬品性に著しく優れているため、高度の耐薬品性が要求される分野において特に有利に使用され

ることができる。

以下本発明をさらに実施例によつて説明するが、以下の実施例に限定されるものではない。なお実施例中の部、またはいずれも重量基準で表わした。

#### 実施例(1)

攪拌機を備えたオートクレーブ中にステレン60部、メチルエチルケトン100部を仕込み、系内を窒素ガスで置換した後、温度を83℃に昇温し、無水マレイン酸40部とベンゾイルパーオキサイド0.15部をメチルエチルケトン200部に溶解した溶液を8時間で連続的に添加した。添加後さらに3時間温度を83℃に保つた。粘糊を反応液の一部をサンプリングしてガスクロマトグラフィーにより未反応単量体の定量を行なつた結果、重合率はステレン94.5%、無水マレイン酸99%であつた。ここで得られた共重合体溶液に無水マレイン酸に対し当量のアニリン38部、トリエチルアミン0.3部を加え140℃で7時間反応させた。反応溶液

にメチルエチルケトン200部を加え、室温まで冷却し、激しく攪拌したメタノール1500部に注ぎ、析出、分別、乾燥しイミド化重合体を得た。C-13NMR分析より無水マレイン酸のイミド基への転化率は98%であつた。このイミド化重合体は不飽和ジカルボン酸イミド誘導体としてのN-フェニルマレイミド単位を54.6%含む共重合体であり、これを重合体Aとした。

#### 実施例(2)

実施例(1)と同様のオートクレーブ中にステレン60部、メチルエチルケトン100部、小片状に切断したポリブタジエン10部を仕込み、室温で一昼夜攪拌しゴムを溶解した後、系内を窒素ガスで置換し、温度を83℃に昇温した。無水マレイン酸40部とベンゾイルパーオキサイド0.075部およびアゾビスイソブチロニトリル0.075部をメチルエチルケトン200部に溶解した溶液を8時間で連続的に添加した。これ以降は実施例(1)と全く同じ操作を行なつた。重合率はステレン96%、無水マレイン酸99%

多であつた。このイミド化重合体は不飽和ジカルボン酸イミド誘導体としてのN-フェニルマレイミド単位を4.9.9%含む共重合体であり、これを重合体Bとした。

#### 実験例(3)

実験例(1)と同様のオートクレーブ中にスチレン50部、アクリロニトリル10部を仕込み、実験例(1)のベンゾイルパーオキサイド0.15部をアゾビスイソブチロニトリル0.15部に代え、アニリン38部をアニリン30部およびメチルアミン2.67部に代えた以外は実験例(1)と全く同じ操作を行なつた。重合率は、スチレン98%、アクリロニトリル91%、無水マレイン酸98%であつた。減圧水蒸気のイミド基への転化率は99%であつた。このイミド化重合体は不飽和ジカルボン酸イミド誘導体としてのN-フェニルマレイミドおよびN-メチルマレイミド単位を5.2.5%含む共重合体であり、これを重合体Cとした。

#### 実験例(4)

(電気化学工業株式会社製、GR-2000)を19部、平均粒径100ミクロンのポリテトラフルオロエチレンを20部およびこれら重合体100部に対しトリスタリルホスファイト1部、オクタデシル3-(3,5-ジターシャリブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート0.5部をヘンシエルミキサーにより混合後、ベント付押出機で押出しペレット化し、射出成形機にて、試験片を作成した。このようにして作成した成形物の物性試験を行ないその結果を第1表に示した。

#### 実施例2~6

実験例(1)~(4)で得られた重合体A~D、平均粒径100ミクロンのポリテトラフルオロエチレンおよび市販熱可塑性樹脂を第1表に示す割合で実施例1と同様の方法で混合、ペレット化し、成形し、それぞれの物性試験を行ないその結果を第1表に示した。なお前記組成物にはオクタデシル3-(3,5-ジターシャリブチル-4-ヒドロキシフェニル)-プロピオネート

ポリブタジエンラテックス143部(固形分35%、重量平均粒径0.35μ、ゲル含量90%)、ステアリン酸カリウム1部、ソジウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.1部、ナトリウムエチレンジアミンテトラセチンタアジッド0.03部、硫酸部1部0.003部および水150部を50℃に加熱し、これにスチレン70%およびアクリロニトリル30%よりなる単量体混合物50部、リードアシルメルカプタン0.2部、キヌメンハイドロパーオキサイド0.15部を6時間で連続添加し、さらに温度を65℃に昇温し2時間重合した。重合率はガスクロマトグラフィー分析よりスチレン98%、アクリロニトリル97%であつた。得られたラテックスに酸化防止剤を添加した後、塩化カルシウムで凝固、水洗、乾燥後白色粉末としてグラフト共重合体を得た。これを重合体Dとした。

#### 実施例1

実験例(1)で得られた重合体Aを37部、実験例(4)で得られた重合体Dを24部、ABS樹脂

0.5部を添加した。また市販の熱可塑性樹脂で用いたポリカーボネートは三菱化成社品グレード7025A、AS樹脂は電気化学工業株式会社品グレードAS-XGBである。

#### 比較例1~2

ポリカーボネートおよびポリテトラフルオロエチレンを第1表に示す割合で実施例1と同様の方法で混合、ペレット化し、成形し、それぞれの物性試験を行ないその結果を第1表に示した。

なお物性の測定は下記の方法によつた。

- (1) 摩擦耗…東洋ボールドラインBFDM3型により測定。内径20mm、外径25.6mm、高さ15mmの円筒形の試験片を作成し、相手材質に直径50mmの炭素鋼(S-55C)を用いて、荷重15kg/cm<sup>2</sup>、速度0.5m/sec、時間4時間で行なつた。
- (2) 耐薬品性(ストレス・クラック)…ダンベル片(169mm×12.8mm×3.2mm)を両面に示すような装置に固定させてストレスを

加え、これを薬品中に浸し、外観により判定した。モーターオイルはエツサン純生5星7.5W-10全地球オールシーズンヘビードューティを、プレーキオイルは昭石ブレーキフィールDHDを使用した。

第 1 表

	組 成				摩耗量 (mm/4hrs)	耐 薬 品 性 ( ス ト レ ス ・ ク ラ ッ ク )					
						ガソリン	モーターオイル	プレーキオイル	水酢酸	四塩化炭素	シタケル プレート
実施例 1	重合体 A 37部	重合体 D 24部	A B S 樹脂 19部	ポリテトラフルオロ エチレン 20部	0.04	◎	◎	△	△	◎	◎
2	重合体 B 50部	重合体 D 30部		20部	0.02	○	○	△	△	○	△
3	重合体 B 55部	重合体 D 35部		10部	0.03	○	○	△	△	○	△
4	重合体 A 14部	重合体 B 43部	A B S 樹脂 33部	10部	0.01	○	○	◎	○	○	◎
5	重合体 C 54部	重合体 D 18部	ポリカーボネート 18部	10部	0.01	◎	○	△	×	△	△
6	重合体 A 50部	重合体 D 30部	A S 樹脂 10部	10部	0.02	△	○	△	△	◎	△
比較例 1	ポリカーボネート 80部			20部	0.02	×	○	×	×	×	◎
2	ポリカーボネート 90部			10部	0.01	×	○	×	×	×	△

耐薬品性判定基準

- ×…10分以内にクラック発生又は折れる。  
 △…10時間以内にクラック発生又は折れる。  
 ◎…24時間以内にクラック発生又は折れる。  
 ○…24時間以上変化なし。

## 4. 図面の簡単な説明

図面は熱可塑性樹脂組成物の耐薬品性試験に用いた装置の概略説明図である。

1 … ダンベル固定台、2 … 固定具、3 … ダンベル。

特許出願人 電気化学工業株式会社

